

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-079702

(43)Date of publication of application : 23.03.1999

(51)Int.Cl.

C01B 3/38
B01J 23/80
B01J 38/12
H01M 8/06

(21)Application number : 09-255997

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV
LAB INC

(22)Date of filing : 03.09.1997

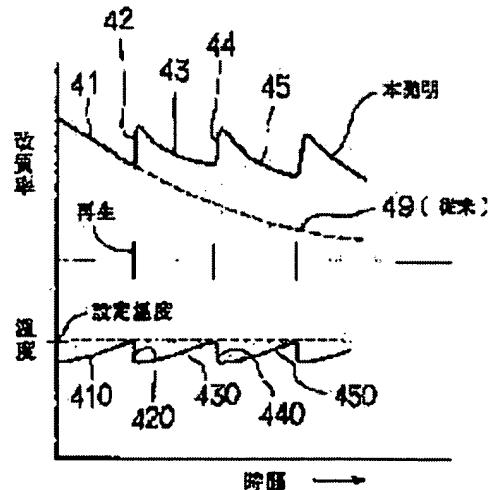
(72)Inventor : NAGANO SUSUMU

(54) REFORMING OF METHANOL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reforming method of methanol by which a reforming catalyst can be maintained in a highly active state and methanol can be reformed at a high efficiency for a long time.

SOLUTION: A reformed gas containing hydrogen gas and carbonic acid gas is produced by the reforming reaction of methanol in the presence of a reforming catalyst. In this method, when the reforming catalyst deteriorates to a preliminarily determined deterioration degree, air is supplied to the reforming catalyst to regenerate. Then the reforming process is again carried out. These operation of reforming and regenerating are repeated to produce a reformed gas.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3546658

[Date of registration] 23.04.2004

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-79702

(43)公開日 平成11年(1999)3月23日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 1 B 3/38
B 0 1 J 23/80
38/12
H 0 1 M 8/06

識別記号

F I
C 0 1 B 3/38
B 0 1 J 23/80 M
38/12 Z
H 0 1 M 8/06 G

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-255997

(22)出願日 平成9年(1997)9月3日

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72)発明者 長野 進

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

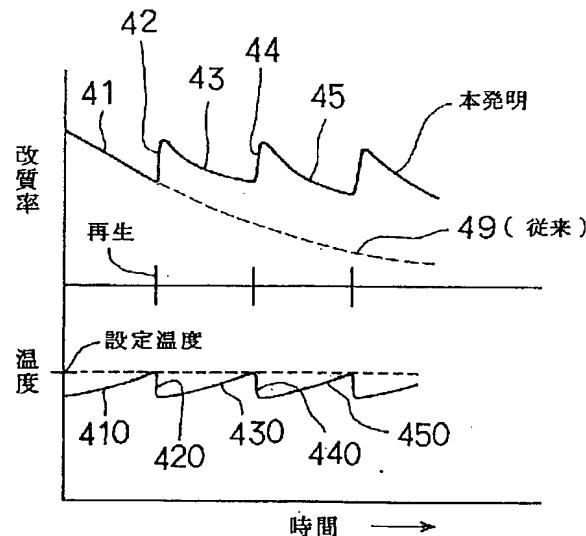
(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54)【発明の名称】 メタノールの改質方法

(57)【要約】

【課題】 改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供すること。

【解決手段】 改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造することを特徴とするメタノールの改質方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、水素燃料電池、各種有機化合物の水素化、或いは各種工業用等に用いられる水素ガスを製造するためのメタノールの改質方法、特にそれに用いる改質触媒の賦活、再生方法に関する。

【0002】

【従来技術】メタノール改質方法は、近年、特に自動車搭載用の水素燃料電池に適用すべく、種々の研究開発が行なわれている。メタノール改質方法は、気相によりメタノールと水とを改質触媒の存在下で反応させる改質反応操作を行ない、水素ガスと炭酸ガスとからなる改質ガスを製造する方法である。

【0003】そして、上記改質触媒としては、酸化銅(CuO)と酸化亜鉛(ZnO)とアルミナ(Al₂O₃)とからなる混合酸化物が用いられている。また、上記改質反応操作は、通常200～300°Cで行なわれる。また、上記従来の改質方法においては、一般に上記改質反応操作の初期は改質触媒の活性が大きいために比較的低温度で反応を行ない、活性低下と共に反応温度を上昇させている。

【0004】

【解決しようとする課題】しかしながら、このような昇温方式を採用すると、高温になるに従って改質触媒の破碎が生じ易く、そのため触媒層に目づまりが発生して、触媒層内の圧力損失が大きくなる。そのため、かかる圧力損失により、生産効率が低下する。また、上記昇温操作に伴い、大きな加熱エネルギーを必要とする。

【0005】そこで、従来は、かかる生産効率、総合熱効率、それに伴うコストアップを考慮して、適当な段階で改質触媒を交換している。しかし、かかる改質触媒交換のためには、反応タンクからの古い改質触媒の取り出し、清掃、反応タンクへの新しい改質触媒の充填等に長期間を必要とする。また、その間、改質反応操作は全く行なえず、改質ガスを製造することができない。かかる状態では、例えばメタノール改質装置を自動車に搭載して、それから得られる水素ガスを水素燃料電池に使用する場合、自動車使用に大きな障害となる。

【0006】かかる問題を解決するために、特開昭62-36001号公報では間欠的に燃料ガス、改質ガスと酸素を触媒中に20時間にわたり共存させ、活性を回復

する方法を提案している。しかし、この場合には、改質反応中に酸素が共存しても、劣化を止めることはできなかった。これについては、後述の実施例4で示す。

【0007】また、特開平4-200640号公報では、改質触媒を120°C～650°Cにて分子状酸素濃度5モル%以下の雰囲気に付することを提案している。また、特開平9-75734号公報では、改質触媒を(1)水素含有ガスによる前処理、(2)酸素含有ガスによる酸化処理、及び(3)還元性ガスにより再生処理をすることを提案している。しかしながら、上記2者の処理をすることには、酸素濃度や水素濃度を規定した特別のガス供給装置をもつ必要がある。

【0008】また、上記3つの公報に示される方法においては、いずれの実施例でも、再生処理に、最低10分、ほとんどの場合10～30時間を要している。また、これらの方法は、改質率をガスクロマトグラフなどにより測定するのみであり、劣化度検出手段を有していない。このように、上記方法は、特別のガス供給装置や、再生処理に長時間を要し、容易な劣化度検出手段をもたないため、高い改質率を維持しにくく、自動車用など移動用はもとより、定置用でも使用しにくい。

【0009】本発明はかかる従来の問題点に鑑みて、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行なうことができるメタノールの改質方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題の解決手段】本発明は、改質触媒の存在下で、メタノールの改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、

上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造することを特徴とするメタノールの改質方法にある。

【0011】本発明において最も注目すべき点は、改質触媒が所定の活性度まで劣化した場合には改質触媒に対して空気を供給して、その賦活、再生を図り、その後再び改質反応を行ない、これを繰り返すことである。

【0012】次に、本発明の作用効果につき説明する。本発明においては、後に詳述するごとく、上記改質反応操作中に改質触媒が劣化し、その活性が所定の設定劣化度に達したときに、改質反応操作を一旦中止して、改質触媒に対して、空気を供給する再生操作を行なう。これにより、改質触媒は再び当初とほぼ同程度の活性に再生される。

【0013】そこで、再び改質反応操作を行なう。そして、この改質反応操作中に再び上記設定劣化度に達したときには、上記と同様の再生操作を行なう。そのため、改質触媒は、常に高活性状態に維持され、長期間に渡り

高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

【0014】また、改質触媒の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうこと又は、メタノールと水と空気とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガス、又は水素ガスと炭酸ガスと窒素ガスとを含有する改質ガスを製造する方法において、上記改質触媒が所定の設定劣化度に達した際には、上記改質触媒に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造するメタノールの改質方法がある。この場合にも上記と同様の効果を得ることができる。

【0015】次に、上記改質方法を行なう際の好ましい態様につき、説明する。まず、上記設定劣化度を検出するため、劣化度検出手段を具備することが好ましい。これにより、設定劣化度を自動的に検出することができる。

【0016】次に、上記劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段が好ましい。また、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ改質触媒の入り口側と出口側の比により劣化度を決定する手段を有することが好ましい。

【0017】更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、かつ、検出された値を劣化度とし、この劣化度と設定劣化度との比をとり、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生操作の時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0018】更に、劣化度検出手段としては、温度、CO濃度、メタノール濃度、水素濃度、CO₂濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか1種類以上を検出する手段を具備し、改質触媒の入口側と出口側の比と設定値を比較し、設定劣化度に達するまでの期間の比例予測に基づいて再生時期を決定する手段を有することが好ましい。

【0019】次に、上記改質触媒としては、金属またはコーチェライト系セラミックを担体とし銅、亜鉛、アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒成分を担持したものであることが好ましい。

【0020】また、改質触媒としては、金属またはコーチェライト系セラミックを担体とし銅、亜鉛、アルミニウム、クロムのいずれか一つまたは二つ以上の混合酸化物を主成分とする改質触媒物質を担持し、劣化度検出手

段として、改質触媒入口側と出口側温度および出口CO濃度を測定し、入口側と出口側の温度に対応した出口CO濃度の設定値と比較し、設定劣化度に達する期間の比例予測に基づき再生時期を決定する方法を探ることが好ましい。この場合には、触媒のシンタリングといった再生不可能な劣化が生じた場合にも出口CO濃度を一定値に保つという効果が得られる。

【0021】次に、本発明において、上記改質触媒の触媒成分としては、例えばCuOとZnOとAl₂O₃とからなる混合酸化物、銅、クロム、亜鉛を担持したものや、それらの酸化物等がある。また、改質触媒の構造としては、触媒成分単独でペレットやタブレットの形状に作成された単独触媒がある。また、上記改質触媒は、ステンレススチール等の金属をハニカム状等の立体形状に構成した金属担体に、上記混合酸化物等の触媒成分を担持させた担持触媒がある(図4参照)。

【0022】本発明は、上記単独触媒、担持触媒いずれの場合にも適用することができる。なお、後者の担持触媒は、熱容量が小さいため始動性に優れている。また、反応ガス(メタノール+水のガス)と改質触媒との接触面積が大きく取れるため、生産効率も優れ、また触媒層の単位体積当たりの重量も軽量である。また、この場合には改質反応操作時のメタノール基準液空間速度は、例えば2~7/時と大きく、生産性が高い。なお、前者の単独触媒の場合には、上記空間速度は、約0.3~1.0/時と小さい。

【0023】上記設定劣化度とは、長時間の改質反応操作中に触媒活性が低下したため上記再生操作を行なう必要が生じた触媒活性度をいう。該設定劣化度は、例えば触媒層における温度が180~320°Cのある設定温度に上昇した時点とする。これは、通常、改質反応操作は180~320°Cにおいて行なうため、その改質反応操作温度よりも0.1~140°C高い温度を設定劣化度とするためである。

【0024】また、上記設定劣化度は、出口CO濃度を測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、CO濃度が0.01~2%の間のいずれかのCO濃度に達した時点を設定劣化度とする。COは、例えば、本発明のメタノール改質方法を低温型燃料電池(固体高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池)の水素源として利用する際、燃料電池の電極触媒の被毒物質となるため、できるだけ低く抑える必要がある。

【0025】本発明の改質方法の後処理として改質ガス中のCOを低減する方法としては、水性ガスシフト反応、またCOを選択的に酸化したり、メタン化する方法がある。しかし、いずれにしても、反応器をコンパクトにし、かつ燃料電池に供給するCO濃度を充分に低減するためには、改質時において、できるだけCO濃度を低減しておく必要がある。このようにCO濃度を設定劣化度として選択することは、燃料電池システムなどに本発

明を適用する際に適当である。

【0026】また、上記設定劣化度は、改質反応操作時における改質率、即ちメタノールの何%が水素ガスに改質されたかを測定することによって定めることもできる。この場合には、例えば、改質率が80～99.9%の間のいずれかの改質率に達した時点を設定劣化度とする。

【0027】上記改質率は、触媒出口における、水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つを測定することでも検知できる。即ち、既知であるメタノールと水の供給量とあらかじめ測定しておいた水素濃度、CO₂濃度、メタノール濃度、H₂O濃度、ガス流量のいずれか一つまたは二つ以上の量と、改質率の関係から簡易的に改質率を求めることができる。

【0028】改質反応操作中の温度やCO濃度、又は簡易な改質率による設定劣化度の設定は、温度や各種濃度のいずれか、又はガス流量により検知できるため、応答性に優れている。一方、全てのガス成分を測定して改質率を求める場合には、実質的な改質程度により設定劣化度を設定することができる。

【0029】次に、上記再生操作における空気の供給は、触媒層におけるガス空間速度を200～800／時とすることが好ましい。なお、この空間速度は、25℃の空気を用いた場合の値である。200／時未満では再生操作に長時間を要し、800／時を越えると、次に示すとく、改質触媒の表面温度が上昇し過ぎて、改質触媒表面がシントーリング（焼結）を起こして活性能力が低下してしまうおそれがある。後述の実施例では、この範囲で空気供給したが、320℃を越えないならば空気を増量し、反応を早めてもよい。

【0030】即ち、上記再生操作時には、空気の供給によって、改質触媒の温度が上昇する。これは、改質反応操作中に改質ガスの水素ガスによって一旦Cu等に還元されていた触媒成分が上記空気中の酸素と反応して酸化物に再生され、その時の反応熱によって上昇するためと考えられる。

【0031】そこで、この改質触媒の温度上昇を検知し、再生操作時における触媒層の温度が一定値に達したところで空気の供給、即ち再生操作を中止する。上記温度の上限は、450℃が好ましく、更に好ましくは320℃である。これよりも、高温度になると、改質触媒の表面がシントーリングを起こし、触媒性能が劣化するおそれがある。

【0032】上記再生操作時における空気の供給は、改質反応操作を中止した直後に行なうことが好ましい。これにより、再生操作を高温下（180～320℃）において、開始することができ、再生操作を効率的に行なうことができる。また、再生操作は、改質反応操作中止後、例えば窒素（N₂）ガスを供給して触媒層中の反応

ガス、改質ガスをバージした後、空気を供給することにより行なうこともできる。この場合には、触媒層に残留した改質ガス又はメタノールの酸化による発熱を柔らげる効果が得られる。また、再生操作を効率的に行なうため、空気供給の開始時には触媒層の温度は100～450℃であることが好ましく更に好ましくは180～300℃の範囲である。

【0033】以上は、改質触媒が所定の設定劣化度に達した際の再生操作について述べたが、本発明のメタノール改質ガスを自動車搭載用の改質装置に適用する場合には、上記再生操作は、例えば夜間等、自動車運転の終了時に短時間行なうこともできる。これにより、翌朝は、常に高活性状態の改質触媒による改質反応操作を行なうことができる。また、給油時などシステム停止時に短時間で再生させ、次回始動時には、高活性状態の改質触媒による改質反応操作を行なうことができる。

【0034】

【発明の実施の形態】

実施形態例1

20 本発明の実施形態例にかかるメタノールの改質方法につき図1～図3を用いて説明する。本例のメタノールの改質方法は、図2、図3に示すとく、改質触媒1の存在下で、気相によりメタノールと水とを反応させる改質反応操作を行なうことにより水素ガスと炭酸ガスとからなる改質ガスを製造する方法である。

【0035】そして、上記改質反応操作中に上記改質触媒1が所定の設定劣化度、例えば設定温度に達した際（図2）には、上記改質触媒1に対して空気を供給してその再生を図る再生操作を行ない、その後再び上記改質反応操作を行ない、かかる改質反応操作と再生操作とを繰り返して改質ガスを製造する。

【0036】以下、上記改質方法につき、詳細に説明する。まず、図3は、上記改質方法に用いるメタノール改質装置の概略説明図である。本装置は、改質触媒1を充填した反応タンク1と、該反応タンク1にポンプ2、気化器2、原料パイプ24を介して接続した溶液タンク21と、上記反応タンク1に空気パイプ32を介して接続したブロワー31とを有する。また、反応タンク1の下流側には改質ガスを送出する改質ガスパイプ12、バージパイプ16を有する。反応タンク1は、外壁をヒータ加熱して、改質触媒1に熱供給する。

【0037】また、上記反応タンク1内の温度又はCO濃度など各種濃度、又はガス流量を検出して、上記パイプ22又はブロワー31を運転制御するコントローラ3を有する。また、該コントローラは反応タンク1内に配置した触媒層入口側温度センサ35、触媒層出口側温度センサ36、又は入口側濃度センサ又はガス流量センサ37、出口側濃度センサ又はガス流量センサ38を有する。

50 【0038】上記改質装置により、上記改質方法を行な

う場合につき例示すると、まず反応タンク1には溶液タンク21内のメタノール及び水の混合液20をポンプ22により反応タンク1内の改質触媒11に供給する。このとき、上記混合液は約300°Cに加熱した気化器23により気化され、原料パイプ24よりガス状態で送入される。反応タンク1の外壁は約290°Cに加熱される。そして、触媒層平均温度約280°Cにおいて改質反応操作が行なわれ、水素ガス(H₂)と炭酸ガス(CO₂)とからなる改質ガスは改質ガスパイプ12より送出される。

【0039】このように改質反応操作が行なわれている間に、改質触媒11は徐々に劣化していく。そこで、反応タンク1内の改質触媒11の温度、例えば入口側温度と出口側温度の平均温度が、所定の設定劣化度である例えば285°Cに上昇したことを温度センサ35、36がキャッチすると、コントローラ3はポンプ22を停止する。また、これと共に反応タンク1のヒータ加熱を停止し、上記混合液20の供給を停止する。これにより、改質反応操作が中止される。次いで、コントローラ3はブロワー31を作動させて、空気パイプ32を介して、反応タンク1内に空気を送り再生操作を行なう。再生操作時のガスはバージパイプ16より排出する。

【0040】上記の改質反応操作及び再生操作時における、反応タンク1内の温度変化、改質反応操作時の改質率変化の概要を図1に、またその部分拡大説明図を図2に示す。両図に示すとく、時間と共に改質率が徐々に低下し、改質反応の吸熱量が小さくなり、またこれに伴って反応タンク内の触媒層温度も徐々に上昇する。そして、触媒層温度が設定劣化度として設定した温度(上記285°C)まで上昇したときには上記再生操作を行なう。そして、その後再び改質反応操作を行なう。これにより、図1に示すとく、改質率は曲線41~45に示すとく低下、上昇、低下のジグザグ状態を繰り返す。これに伴って、触媒層の温度も曲線410~450に示すとく、ジグザグ状態を繰り返す。

【0041】また、図2は、再生操作時における触媒層の温度状態を示している。同図に示すとく、改質反応操作時に温度は徐々に上昇し、設定劣化度である設定温度に達したときには、上記のごとく、混合液20の供給を停止し反応タンク1のヒータが熱を停止して、再生開始温度まで降温させ、空気を供給する。そのため、上記のごとく酸化反応により、触媒層の温度は上昇する。そこで、本例では、触媒層の温度を上限の320°C以下にコントロールしながら再生操作を行う。そして、再生操作の終了後に再び改質反応操作を行なう。上記のようにして、改質反応操作と再生操作を繰り返す。

【0042】なお、図1には、上記再生操作を行なわなかつた場合における改質率の低下状態を点線曲線49で示した。また、上例は、改質触媒として、ハニカム状メタル担体にCuO-ZnO-Al₂O₃からなる触媒成

分を担持した改質触媒(実施形態例2の図4参照)につき示した。

【0043】上記より知られるごとく、本発明の改質方法によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、高能率でメタノールの改質を行なうことができる。

【0044】実施形態例2

本例は、図4、図5に示すとく、実施形態例1に示した改質装置を用いて改質ガスの製造を行なった具体例につき説明する。まず、改質触媒11は、図4に示すとく、メタル担体5に触媒成分10を担持したものである。メタル担体5は多数の平板51の間にそれぞれ波板52を配置し、両者間を接合したもので、600セル/平方インチのハニカム構造を呈している。

【0045】触媒成分10は上記平板51、波板52の表面に接着された状態にある。上記メタル担体5の平板51、波板52はステンレス鋼板を用いてある。メタル担体に対する触媒成分10の担持量は172g/リットルである。触媒成分は、約42重量%CuO-約47重量%ZnO-約11重量%Al₂O₃からなる。改質反応操作に当っては、まず初めに還元ガスにより、触媒層の平均温度200°C、ガス空間速度2000/時で、4時間還元処理を行なった。その後改質反応操作を行なった。

【0046】改質反応操作においては、メタノール47重量%と水53重量%となる混合液を、気化器にて気化させ、これを260~290°Cの触媒層内に、メタノール空間速度(LHSV-M)=2h⁻¹で供給した。改質反応操作により得られた改質ガスの組成は、ガスクロマトグラフにより測定した。また、上記改質反応操作においては、設定劣化度として、触媒層入口側温度270°Cを設定した。

【0047】そして、触媒層入口側温度が上記設定劣化度である270°Cに上昇した時点で、改質反応操作を中止し、直ちに再生操作を行なった。再生操作は約25°Cの空気を0.2~0.4リットル/分、即ち空間速度400~800/時で、触媒層内に供給することにより、10分間行なった。また、上記再生操作時には、触媒層の温度が320°Cを超えないように、空気供給量を調整した。なお、再生にかかる時間は温度変化から5分以内であった。上記再生操作終了後は、再び上記と同じ改質反応操作を行ない、その後同様の再生操作と改質反応操作を繰り返し行なった。

【0048】図5は、上記改質反応操作、再生操作を繰り返し行なった場合における、触媒層使用開始後380~410時間の間の触媒層温度と改質率とを示している。また、同図の上部には、再生操作を行なった時間を矢印で示してある。また、各空気供給時における改質ガス中のCO濃度、触媒層入口側温度は、表1のようであった。

【0049】

【表1】

(表1)

再生時 (時間)	CO濃度 (%)		入口側温度 (°C)	
	再生前	再生後	再生前	再生後
385	0.494	0.477	270	269
393	0.499	0.501	271	270
401	0.535	0.513	270	270

【0050】同図及び表1より知られるごとく、改質反応操作の間、触媒層の温度は約250～310°Cに維持され、また改質率は95～100%を保持していることがわかる。また、各再生操作後は改質率が向上することがわかる。

【0051】実施形態例3

本例は、図6に示すごとく、再生操作として、まず窒素ガス(N₂)1リットル/分で、10分間、触媒層のバージを行ない、その後空気を0.2～0.4リットル/分、10分間、触媒層に供給し、更に約12時間後に再*

10*び改質反応操作を行なった例を示している。

【0052】また、同図の上部には、上記再生操作を行なった時間を矢印で示した。この場合には、設定劣化度として出口CO濃度0.53%を採用している。出口CO濃度が0.53%を越えると上記再生操作を実施した。また、各空気供給時における改質ガス中のCO濃度、触媒層入口側温度は、表2のようであった。

【0053】

【表2】

(表2)

再生時 (時間)	CO濃度 (%)		入口側温度 (°C)	
	再生前	再生後	再生前	再生後
531	0.538	0.522	274	275
540	0.533	0.520	274	274
549	0.532	0.511	274	275

【0054】同図及び表2より知られるごとく、再生操作はN₂ガスによるバージの後に行ない、また改質反応操作は再生操作の約12時間後に行なっても、高い改質率を長時間維持できることがわかる。また、各再生操作後には、改質率が向上することがわかる。

【0055】なお、上記のN₂ガスはN₂とCO₂又はH₂Oとの混合ガスでもよく、空気中の酸素を原料であるメタノールや改質ガス中の水素、COと酸化反応させて除去することにより、移動用改質器でも容易に使用可能である。

【0056】実施形態例4

本例は表3に示すごとく、まず実施形態例2と同一触媒で同一条件で改質反応を行ない、改質率が87%まで劣化した状態(表中の1)の触媒に特開昭62-36001にならって、燃料ガスのみを供給して改質反応中に、触媒中に空気を導入した。そして、燃料ガスと改質ガス

と酸素(空気)とを触媒中に30～50分間共存させ後、この燃料ガスと改質ガスと酸素(空気)共存下で改質反応した。この場合の改質率、温度を同表に示す(表中の2と4)。そして、空気を止め、燃料ガスのみを供給した場合の改質率、温度を示す(表中の3と5)。

【0057】表3から明らかなように、燃料ガスと改質ガスと酸素(空気)を触媒中に共存させても再生は起こらず、改質率は回復しない。その後、本発明の再生操作を実施した場合の改質率、温度を同表に示す。改質触媒は、本発明の再生操作を行なうことにより、活性回復し吸熱反応が活発になり触媒層入口温度は低下し、改質率は改質開始初期と同等の99%以上にまで再生している(表中の6と7)。

【0058】

【表3】

(表3) 酸素共存下での改質特性と再生の有無

	供給物	LHSV-M h ⁻¹	ガス温度 (°C)		触媒層温度 (°C)		反応タンク 壁温 (°C)	出口CO dry.vol.%	改質率 (%)
			入口	出口	入口側	出口側			
1	メタノール 水	2.0	299	265	294	272	292	0.39	87
2	メタノール 水 空気; 0.15L/min	2.0	301	263	325	268	291	0.33	86
3	メタノール 水	2.0	299	267	294	273	291	0.38	86
4	メタノール 水 空気; 0.28L/min	2.0	241	257	369	260	293	0.35	88
5	メタノール 水	2.0	298	265	297	271	290	0.40	85
6	メタノール 水 空気; 0.28L/min	2.0	228	266	314	273	290	0.53	99.8
7	メタノール 水	2.0	300	261	268	272	289	0.47	99.2

【0059】

【発明の効果】本発明によれば、改質触媒を高活性状態に維持し、長期間に渡り高能率でメタノールの改質を行うことができるメタノールの改質方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施形態例1における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度の関係を示す線図。

【図2】実施形態例1における、再生操作時の前後における触媒層の温度変化を示す線図。

【図3】実施形態例1における、改質装置の説明図。*

* 【図4】実施形態例2における、メタル担体触媒の説明図。

【図5】実施形態例2における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

【図6】実施形態例3における、改質反応操作時間と、改質率及び触媒層温度などの関係を示す線図。

【符号の説明】

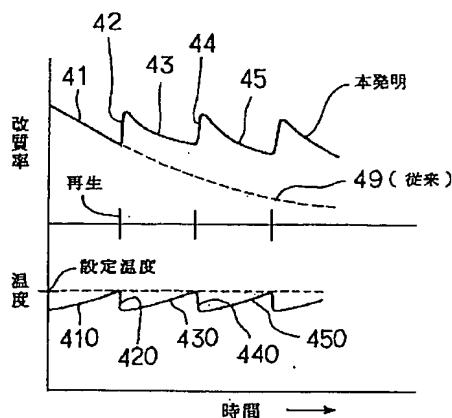
1... 反応タンク,

11... 触媒層,

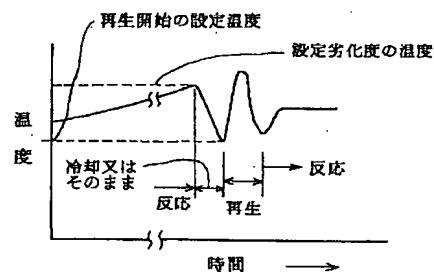
20... メタノールと水の混合液,

3... コントローラ,

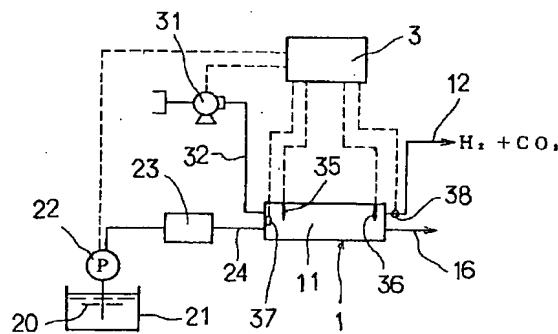
【図1】



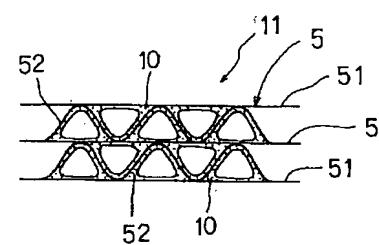
【図2】



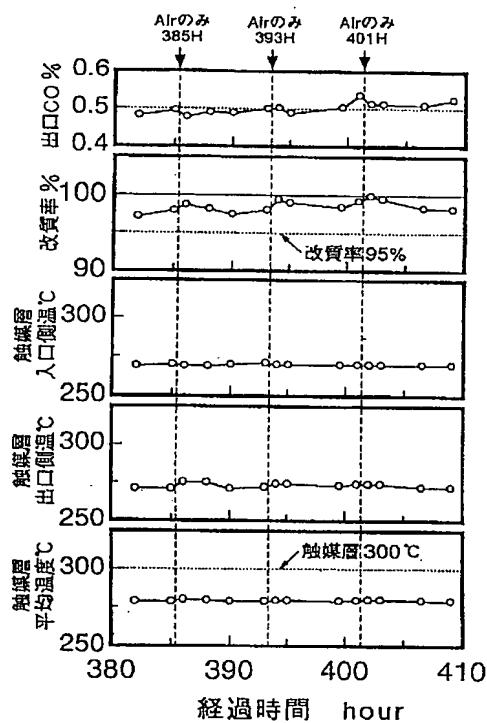
【図3】



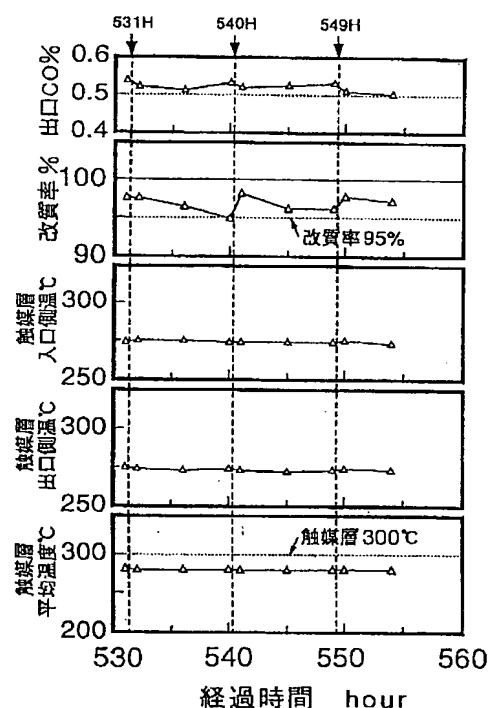
【図4】



【図5】



【図6】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.